

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



05 OCT 2004



(43) 国際公開日
2003 年 12 月 11 日 (11.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/102078 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08L 59/00 会社内 Shizuoka (JP). 大川 秀俊 (OKAWA, Hidetoshi) [JP/JP]; 〒416-8533 静岡県 富士市 宮島 9 7 3 番地 ポリプラスチックス株式会社内 Shizuoka (JP). 田島 義久 (TAJIMA, Yoshihisa) [JP/JP]; 〒416-8533 静岡県 富士市 宮島 9 7 3 番地 ポリプラスチックス株式会社内 Shizuoka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/06778
- (22) 国際出願日: 2003 年 5 月 29 日 (29.05.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 古谷 聡, 外 (FURUYA, Satoshi et al.); 〒103-0007 東京都 中央区 日本橋浜町 2-17-8 浜町花長ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2002-156632 2002 年 5 月 30 日 (30.05.2002) JP (81) 指定国 (国内): BR, CA, MX, US.
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ポリプラスチックス株式会社 (POLYPLASTICS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-6006 東京都 千代田区 霞ヶ関三丁目 2 番 5 号 Tokyo (JP). (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- (72) 発明者; および 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 川口 邦明 (KAWAGUCHI, Kuniaki) [JP/JP]; 〒416-8533 静岡県 富士市 宮島 9 7 3 番地 ポリプラスチックス株式 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYACETAL RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリアセタール樹脂組成物

(57) Abstract: A polyacetal resin composition having high rigidity and excellent dimensional stability and creep property, namely, a polyacetal resin composition comprising 99.9 to 90 parts by weight of a linear polyacetal resin (A) which is produced by copolymerizing 99.5 to 97.5 wt% of trioxane (a) with 0.5 to 2.5 wt% of a compound (b) selected from among monofunctional cyclic ethers and monofunctional cyclic formals and has a melt index of 1 to 50 g/min and 0.1 to 10 parts by weight of a branched or crosslinked polyacetal resin (B) which is produced by copolymerizing 99.49 to 95.0 wt% of trioxane (a) with 0.5 to 4.0 wt% of a compound (b) selected from among monofunctional cyclic ethers and monofunctional cyclic formals and 0.01 to 1.0 wt% of a polyfunctional glycidyl ether (c) having three to four functional groups and has a melt index of 0.1 to 10 g/min, wherein the melt indexes of the resins (A) and (B) satisfy the relationship: $0.02 \leq MI_B/MI_A \leq 1.5$ (wherein MI_A and MI_B are melt indexes of the resins (A) and (B) respectively).

[続葉有]

WO 03/102078 A1



(57) 要約:

本発明は、高剛性で、寸法安定性、クリープ特性にも優れたポリアセタール樹脂組成物を提供する。トリオキサン（a）99.5～97.5重量%と単官能環状エーテル化合物及び単官能環状ホルマール化合物から選ばれた化合物（b）0.5～2.5重量%を共重合して得られ、メルトインデックスが1～50 g/min の線状ポリアセタール樹脂（A）99.9～90重量部に、

トリオキサン（a）99.49～95.0重量%、単官能環状エーテル化合物及び単官能環状ホルマール化合物から選ばれた化合物（b）0.5～4.0重量%及び官能基数が3乃至4の多官能グリシジルエーテル化合物（c）0.01～1.0重量%を共重合して得られ、メルトインデックスが0.1～10 g/min の分岐又は架橋ポリアセタール樹脂（B）0.1～10重量部を配合してなり、

（A）のメルトインデックスと（B）のメルトインデックスとの比率が下記式（1）の関係を満足するように（A）と（B）を選択する。

$$0.02 \leq MI_B / MI_A \leq 1.5 \quad (1)$$

（ MI_A は（A）のメルトインデックス、 MI_B は（B）のメルトインデックス）

明細書

ポリアセタール樹脂組成物

発明の属する技術分野：

本発明は、高剛性で、寸法安定性、クリープ特性にも優れたポリアセタール樹脂組成物に関する。

従来技術：

ポリアセタール樹脂は、機械的特性、熱的特性、電気的特性、摺動性、成形性等において優れた特性を持っており、主に構造材料や機構部品等として電気機器、自動車部品、精密機械部品等に広く使用されている。しかし、ポリアセタール樹脂が利用される分野の拡大に伴い、要求特性は益々高度化、複合化、特殊化する傾向にある。その一例として、ポリアセタール樹脂が本来有する優れた成形性や表面状態等を維持しつつ、剛性、表面硬度、摺動特性等を一層向上させた材料の要求がある。このような要求に対し、本発明者らは、特開 2002-3694 号公報において、ポリアセタール樹脂に、分岐・架橋構造を導入したポリアセタール共重合体を配合したポリアセタール樹脂組成物を提案した。しかしながら、本発明者らが、その後、更に詳細に検討したところによれば、該技術ではポリアセタール樹脂組成物の剛性、表面硬度、摺動特性を向上させる一方で、寸法安定性やクリープ特性の面では必ずしも満足できるものではなかった。

ここで、寸法安定性は、例えば歯車などの機構部品に関しては重要な特性であり、寸法安定性に不具合がある場合、実機メカ内部の環境温度の上昇により後収縮が起こり、歯車であれば噛み合わせのズレを生じ、結果としてトルク伝達が上手くいかない等の問題が生じる。これらの問題を解決するため、成形後に樹脂の

融点以下の温度で長時間アニーリングを行い、ポリアセタール樹脂の結晶状態を安定化させることで寸法精度を高めることが一般的に行われているが、この手法はコスト高となるだけでなく、成形直後に急激な結晶収縮を生じさせると成形品内部に欠陥が生じ、耐久性を低下させる原因にもなっていた。

また、上記のような機構部品等においては、一定荷重下での変形を抑え、長い使用寿命が必要とされる場合が多く、クリープ特性も重要な特性である。このように、寸法安定性及びクリープ特性ともに、更なる改良が要求されている。

また、上記以外にも、特性や構造の異なる2種以上のポリアセタール樹脂を配合してなるポリアセタール樹脂組成物を開示するものとして、特開2001-2886号公報、特開2001-2885号公報、特開平9-241476号公報、特開平5-279551号公報、特開平4-108848号公報、特開平3-263454号公報、特開平3-756号公報、特開平1-20258号公報、特開昭59-129247号公報、特開昭50-30949号公報、特開昭49-58145号公報、特開昭48-97955号公報、特開昭48-30749号公報、特開昭47-14249号公報等が知られている。

しかしながら、これらの公報には、高剛性で、寸法安定性、クリープ特性にも優れたポリアセタール樹脂材料は開示されていない。

発明の開示：

本発明の目的は、上記の如き課題を解決し、高剛性で、寸法安定性、クリープ特性にも優れたポリアセタール樹脂組成物を提供することにある。

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意検討した結果、2種類の特定の構造及び特性を有するポリアセタール樹脂の配合により、高剛性、寸法安定性及びクリープ特性の全てを満足する材料の提供が可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち本発明は、トリオキサン（a）99.5～97.5重量%と単官能環状エーテル化合物及び単官能環状ホルマール化合物から選ばれた化合物（b）0.5～2.5重量%を共重合して得られ、メルトインデックスが1～50 g/min の線状ポリアセタール樹脂（A）99.9～90重量部に、

トリオキサン（a）99.49～95.0重量%、単官能環状エーテル化合物及び単官能環状ホルマール化合物から選ばれた化合物（b）0.5～4.0重量%及び官能基数が3乃至4の多官能グリシジルエーテル化合物（c）0.01～1.0重量%を共重合して得られ、メルトインデックスが0.1～10 g/min の分岐又は架橋ポリアセタール樹脂（B）0.1～10重量部を配合してなり、

線状ポリアセタール樹脂（A）のメルトインデックスと分岐又は架橋ポリアセタール樹脂（B）のメルトインデックスとの比率が下記式（1）の関係を満足するように線状ポリアセタール樹脂（A）と分岐又は架橋ポリアセタール樹脂（B）が選択されたことを特徴とするポリアセタール樹脂組成物に関する。

$$0.02 \leq MI_B / MI_A \leq 1.5 \quad (1)$$

（ MI_A は線状ポリアセタール樹脂（A）のメルトインデックス、 MI_B は分岐又は架橋ポリアセタール樹脂（B）のメルトインデックス）

発明の詳細な説明：

以下、本発明について詳細に説明する。まず、本発明において用いる線状ポリアセタール樹脂（A）は、トリオキサン（a）99.5～97.5重量%と単官能環状エーテル化合物及び単官能環状ホルマール化合物から選ばれた化合物（b）0.5～2.5重量%を共重合して得られ、メルトインデックスが1～50 g/min の線状ポリアセタール樹脂である。尚、本願の中で規定するメルトインデックスは、ASTM D-1238に従い、190℃、荷重2160 gの条件下で測定されるものである。

線状ポリアセタール樹脂（A）の製造に用いられる主原料であるトリオキサン（a）とは、ホルムアルデヒドの環状三量体であり、一般的には酸性触媒の存在下でホルムアルデヒド水溶液を反応させることによって得られ、これを蒸留等の方法で精製して用いられる。重合に用いるトリオキサン（a）は、水、メタノール、蟻酸などの不純物を極力含まないものが好ましい。

また、上記トリオキサン（a）と共重合させて線状ポリアセタール樹脂（A）を製造するために用いられる単官能環状エーテル化合物及び単官能環状ホルマール化合物から選ばれた化合物（b）とは、1分子中に環状エーテル単位または環状ホルマール単位を1個有する化合物であり、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、エピクロロヒドリン、エピブロモヒドリン、スチレンオキシド、オキセタン、3，3－ビス（クロルメチル）オキセタン、テトラヒドロフラン、トリオキセパン、1，3－ジオキソラン、エチレングリコールホルマール、プロピレングリコールホルマール、ジエチレングリコールホルマール、トリエチレングリコールホルマール、1，4－ブタンジオールホルマール、1，5－ペンタンジオールホルマール、1，6－ヘキサンジオールホルマール等が挙げられる。中でも、エチレンオキシド、1，3－ジオキソラン、1，4－ブタンジオールホルマール及びジエチレングリコールホルマールからなる群から選ばれる1種又は2種以上を使用するのが好ましい。

本発明で用いる線状ポリアセタール樹脂（A）において、これらの単官能環状エーテル化合物及び単官能環状ホルマール化合物から選ばれた化合物（b）の共重合割合は、トリオキサン（a）99.5～97.5重量%に対し0.5～2.5重量%である。化合物（b）の共重合割合がこれより過少の場合には本発明の目的である寸法安定性に優れたポリアセタール樹脂組成物を得るのが難しく、また過多の場合には本発明の目的である高剛性、寸法安定性、クリープ特性に優れたポリアセタール樹脂組成物を得るのが難しく、いずれも好ましくない。化合物（b）の特に

好ましい共重合割合は0.7 ~2.0 重量%である。

本発明で用いる線状ポリアセタール樹脂 (A) は、一般的には適量の分子量調整剤を添加して、カチオン重合触媒を用いて塊状重合を行う等の方法で得られる。分子量調整剤としては、メチラール、メトキシメチラール、ジメトキシメチラール、トリメトキシメチラール、オキシメチレンジー n -ブチルエーテル等のアルコキシ基を有する低分子量アセタール化合物、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール類、エステル化合物、酸化合物、水などが例示される。その中でも、アルコキシ基を有する低分子量アセタール化合物が特に好ましい。

また、カチオン重合触媒としては、四塩化鉛、四塩化スズ、四塩化チタン、三塩化アルミニウム、塩化亜鉛、三塩化バナジウム、三塩化アンチモン、五フッ化リン、五フッ化アンチモン、三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素ジエチルエーテラート、三フッ化ホウ素ジブチルエーテラート、三フッ化ホウ素ジオキサネート、三フッ化ホウ素アセチックアンハイドレート、三フッ化ホウ素トリエチルアミン錯化合物等の三フッ化ホウ素配位化合物、過塩素酸、アセチルパークロレート、t-ブチルパークロレート、ヒドロキシ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、p-トルエンスルホン酸等の無機及び有機酸、トリエチルオキソニウムテトラフロロボレート、トリフェニルメチルヘキサフロロアンチモネート、アリルジアゾニウムヘキサフロロホスフェート、アリルジアゾニウムテトラフロロボレート等の複合塩化合物、ジエチル亜鉛、トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド等のアルキル金属塩、ヘテロポリ酸、イソポリ酸等が挙げられる。その中でも特に三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素ジエチルエーテラート、三フッ化ホウ素ジブチルエーテラート、三フッ化ホウ素ジオキサネート、三フッ化ホウ素アセチックアンハイドレート、三フッ化ホウ素トリエチルアミン錯化合物等の三フッ化ホウ素配位化合物が好ましい。これらの触媒は有機溶剤等で予め希釈して用いることもできる。

本発明で使用する線状ポリアセタール樹脂（A）を製造するにあたり、重合装置は特に限定されるものではなく、公知の装置が使用され、特に2軸のパドル等を付した連続式の重合装置が好適に使用される。また、重合温度は65～135℃に保つことが好ましい。重合後の触媒の失活処理は、重合反応後、重合機より排出される生成反応物、あるいは、重合機中の反応生成物に塩基性化合物、あるいは、その水溶液等を加えて行う。

重合触媒を中和し失活するための塩基性化合物としては、アンモニア、或いは、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、トリブタノールアミン等のアミン類、或いは、アルカリ金属、アルカリ土類金属の水酸化物塩類、その他公知の触媒失活剤が用いられる。また、重合反応後、生成物にこれらの水溶液を速やかに加え、失活させることが好ましい。かかる重合方法及び失活方法の後、必要に応じて更に、洗浄、未反応モノマーの分離回収、乾燥等を従来公知の方法にて行う。

本発明で使用する線状ポリアセタール樹脂（A）は、上記のようにして得られ、そのメルトインデックスが1～50 g/min に調整されたものである。メルトインデックスがこれより過小の場合には、後述する分岐又は架橋ポリアセタール樹脂（B）を配合して、高剛性と寸法安定性とを両立した樹脂組成物を得るのが難しく、また、過大の場合には、高剛性、寸法安定性、クリープ特性に優れた樹脂組成物を得るのが難しく、いずれも好ましくない。

次に、本発明において用いる分岐又は架橋ポリアセタール樹脂（B）は、トリオキサン（a）99.49～95.0重量%、単官能環状エーテル化合物及び単官能環状ホルマール化合物から選ばれた化合物（b）0.5～4.0重量%及び官能基数が3乃至4の多官能グリシジルエーテル化合物（c）0.01～1.0重量%を共重合して得られ、メルトインデックスが0.1～10 g/min の分岐又は架橋ポリアセタール樹脂である。

ここで、分岐又は架橋ポリアセタール樹脂（B）の製造に用いるトリオキサン（a）、単官能環状エーテル化合物及び単官能環状ホルマール化合物から選ばれた化合物（b）は、前記線状ポリアセタール樹脂（A）の説明で詳述した通りの化合物である。分岐又は架橋ポリアセタール樹脂（B）の製造に用いる化合物（b）は、線状ポリアセタール樹脂（A）の製造に用いる化合物（b）と同一でも、各々異なってもよい。

また、分岐又は架橋ポリアセタール樹脂（B）の製造に用いる官能基数が3乃至4の多官能グリシジルエーテル化合物（c）とし、1分子中に3乃至4個のグリシジルエーテル単位を有する化合物を総称するものであり、かかる化合物から選ばれるものであれば特に限定されないが、具体的にはトリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル及びペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテルからなる群から選ばれる1種又は2種以上を使用するのが好ましい。

本発明で用いる分岐又は架橋ポリアセタール樹脂（B）は、上記の如きトリオキサン（a）99.49～95.0重量%、化合物（b）0.5～4.0重量%及び官能基数が3乃至4の多官能グリシジルエーテル化合物（c）0.01～1.0重量%を共重合したものである。化合物（b）及び多官能グリシジルエーテル化合物（c）の共重合割合がこれより過少の場合も過多の場合も、かかる分岐又は架橋ポリアセタール樹脂（B）を前記線状ポリアセタール樹脂（A）に配合して高剛性と寸法安定性及びクリープ特性とを両立したポリアセタール樹脂組成物を得るのが難しい。分岐又は架橋ポリアセタール樹脂（B）として、化合物（b）の特に好ましい共重合割合は0.7～3.0重量%であり、多官能グリシジルエーテル化合物（c）の特に好ましい共重合割合は0.02～0.5重量%である。

本発明で用いる分岐又は架橋ポリアセタール樹脂（B）は、前記線状ポリアセタール樹脂（A）と同様に、一般的には適量の分子量調整剤を添加して、カチオ

ン重合触媒を用いてカチオン重合を行う等の方法で得られる。また、重合装置、重合条件、重合後の触媒の失活処理及びこれに続く後処理等も、線状ポリアセタール樹脂（A）の製造法に準じて行えばよい。

このようにして得られ、本発明で使用する分岐又は架橋ポリアセタール樹脂（B）は、メルトインデックスが $0.1 \sim 10 \text{ g/min}$ に調整されたものである。メルトインデックスがこれより過小の場合には、寸法安定性とクリープ特性とを両立した樹脂組成物を得るのが難しく、また過大の場合には、高剛性、寸法安定性、クリープ特性に優れた樹脂組成物を得るのが難しく、いずれも好ましくない。

本発明のポリアセタール樹脂組成物は、上記の如き線状ポリアセタール樹脂（A）99.9～90重量部に分岐又は架橋ポリアセタール樹脂（B）0.1～10重量部を配合してなり、それらのメルトインデックスの比率が下記式（1）の関係を満足するように（A）、（B）を選択することを特徴とする。

$$0.02 \leq M I_B / M I_A \leq 1.5 \quad (1)$$

（ $M I_A$ は線状ポリアセタール樹脂（A）のメルトインデックス、 $M I_B$ は分岐又は架橋ポリアセタール樹脂（B）のメルトインデックス）

分岐又は架橋ポリアセタール樹脂（B）の配合量が上記より過少の場合には、高剛性、寸法安定性及びクリープ特性に優れた樹脂組成物を得るのが難しく、又、過多の場合には、寸法安定性とクリープ特性とを両立するのが難しく、いずれも好ましくない。

また、分岐又は架橋ポリアセタール樹脂（B）のメルトインデックス $M I_B$ と線状ポリアセタール樹脂（A）のメルトインデックス $M I_A$ の比率 $M I_B / M I_A$ が0.02未満の場合には、高剛性と寸法安定性及びクリープ特性とを両立するのが難しく、またメルトインデックス比率 $M I_B / M I_A$ が1.5を超える場合には、高剛性と寸法安定性に優れた樹脂組成物を得るのが難しく、いずれも好ましくない。

また、本発明においては、線状ポリアセタール樹脂（A）に分岐又は架橋ポリアセタール樹脂（B）を配合してなるポリアセタール樹脂組成物のメルトインデックスが、線状ポリアセタール樹脂（A）のメルトインデックスに対して下記式（2）の関係を満足するように、線状ポリアセタール樹脂（A）のメルトインデックス、分岐又は架橋ポリアセタール樹脂（B）のメルトインデックス及びこれらの配合割合を調整することが、特に好ましい。

$$0.7 \leq MI_A / MI_{AB} \leq 1.4 \quad (2)$$

（ MI_A は線状ポリアセタール樹脂（A）のメルトインデックス、 MI_{AB} はポリアセタール樹脂組成物のメルトインデックス）

線状ポリアセタール樹脂（A）のメルトインデックス MI_A とポリアセタール樹脂組成物のメルトインデックス MI_{AB} の比率 MI_A / MI_{AB} がこれより過小でも、又、過大の場合でも、高剛性、寸法安定性、クリープ特性とを両立するのが難しく、いずれも好ましくない。

本発明のポリアセタール樹脂組成物は、基本的には線状ポリアセタール樹脂（A）と分岐又は架橋ポリアセタール樹脂（B）とを熔融混練処理することによって調製される。処理条件は180～270℃の温度で少なくとも30秒以上熔融混練することが望ましい。調製法の具体的態様は特に限定されるものではなく、必要な成分を、1軸又は2軸の押出機又はその他の熔融混練装置を使用して混練し、成形用ペレットとする等、公知の設備と方法による調製法が適用される。

本発明のポリアセタール樹脂組成物には、必要に応じて選択される各種の安定剤を配合するのが好ましい。安定剤としては、ヒンダードフェノール系化合物、窒素含有化合物、アルカリ或いはアルカリ土類金属の水酸化物、無機塩、カルボン酸塩等のいずれか1種又は2種以上を挙げることができる。更に、本発明の目的・効果を阻害しない限り、必要に応じて、熱可塑性樹脂に対する一般的な添加剤、例えば染料、顔料等の着色剤、滑剤、離型剤、帯電防止剤、界面活性剤、或

いは、有機高分子材料、無機または有機の繊維状、粉体状、板状の充填剤等を 1 種又は 2 種以上添加することができる。

発明の効果：

本発明のポリアセタール樹脂組成物は、高剛性、寸法安定性、クリープ特性を兼備し、また、表面硬度、摺動特性等にも優れ、構造材料や機構部品等として、電気機器、自動車部品、精密機械部品等に好適に使用することができる。

実施例：

以下、実施例により、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。尚、評価は次の方法で行った。

〔メルトインデックス〕

メルトインデックス (MI) は、ASTM D-1238 に準じて、190℃、荷重 2160 g の条件下で測定した。

〔共重合組成〕

ヘキサフルオロイソプロパノール d_2 を溶媒とする $^1\text{H-NMR}$ 測定により、その共重合組成を確認した。

〔引張強度〕

ISO 引張試験片を成形し、ISO 法に準じて測定した。

〔寸法変化量〕

ISO 引張試験片を成形し、試験片を温度 23℃、湿度 50% の空調室に 24 時間放置した後に、試験片の寸法（縦方向の長さ）を測定した。その後、70℃ × 5 時間の条件にて試験片を処理し、再び上記空調室に 24 時間放置した後に、寸法を測定し、初期の寸法と処理後の寸法の差を寸法変化量とした。

〔破壊寿命〕

ISO引張試験片を成形し、てこ負荷方式引張クリープ試験器を用いて破壊寿命の測定を行い、破壊寿命の程度に応じて、良、可、不可の評価を行った。

製造例 1～9、比較製造例 1～9

外側に熱（冷）媒を通すジャケットが付き、断面が2つの円が一部重なる形状を有するバレルと、パドル付き回転軸で構成される連続式混合反応機を用い、パドルを付した2本の回転軸をそれぞれ150rpmで回転させながら、トリオキサン

(a)、単官能環状エーテル化合物及び単官能環状ホルマール化合物から選ばれた化合物(b)、及び多官能グリシジルエーテル化合物(c)を表1、表2に示す割合で加え、更に分子量調整剤としてメチラルを連続的に供給し、触媒の三フッ化ホウ素をトリオキサンに対して0.005重量%、連続的に添加供給し塊状重合を行った。重合機から排出された反応生成物は速やかに破碎機に通しながら、トリエチルアミンを0.05重量%含有する60℃の水溶液に加え触媒を失活した。さらに、分離、洗浄、乾燥後、粗ポリアセタール樹脂（線状ポリアセタール樹脂及び分岐又は架橋ポリアセタール樹脂）を得た。

次いで、この粗ポリアセタール樹脂 100重量部に対して、トリエチルアミン5重量%水溶液を3重量%、ペンタエリスリチルーテトラキス〔3-（3，5-ジ-tert-ブチルー4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕を0.3重量%添加し、2軸押出機にて210℃で熔融混練し不安定部分を除去し、ペレット状のポリアセタール樹脂（線状ポリアセタール樹脂A1～A3、a1～a4、及び分岐又は架橋ポリアセタール樹脂B1～B6、b1～b5）を得て、ポリアセタール樹脂組成物の調製に用いた。

これらポリアセタール樹脂の組成とメルトインデックスを表1、表2に示す。

実施例 1～9

製造例の方法で得た本発明規定範囲内の線状ポリアセタール樹脂及び分岐又は架橋ポリアセタール樹脂を、表3に示す本発明の範囲内の割合、且つ、本発明の

範囲内のメルトインデックスの比率で配合し、2軸押出機にて210℃で熔融混練し、ペレット状のポリアセタール樹脂組成物を得て、前述の方法で物性を評価した。結果を表3に示す。

ポリアセタール樹脂組成物を構成する、線状ポリアセタール樹脂、分岐又は架橋ポリアセタール樹脂、配合割合、及びメルトインデックスの比率がいずれも本発明の範囲内であることで、高剛性、寸法安定性、クリープ特性を兼備することがわかる。また、高剛性の性質が、いずれも十分に現れている。

比較例1～15

表3に示すように、線状ポリアセタール樹脂、分岐又は架橋ポリアセタール樹脂、配合割合、及びメルトインデックスの比率の内、少なくとも1つを本発明の範囲外の条件に変えて配合し、2軸押出機にて210℃で熔融混練し、ペレット状のポリアセタール樹脂組成物を得て、前述の方法で物性を評価した。結果を表3に示す。

尚、比較例14、15は線状ポリアセタール樹脂に分岐又は架橋ポリアセタール樹脂を配合しない場合を示す。ポリアセタール樹脂組成物を構成する、線状ポリアセタール樹脂、分岐又は架橋ポリアセタール樹脂、配合割合、及びメルトインデックスの比率がいずれかが本発明の範囲外である場合には、高剛性と寸法安定性及びクリープ特性の両立が難しいことがわかる。

尚、表中の略号は以下の通りである。

(b) 成分

DO : 1, 3-ジオキソラン

BF : 1, 4-ブタンジオールホルマール

(c) 成分

TMPTGE : トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル

PETGE : ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル

表 1

	ポリアセタ ール樹脂 No.	トリオキ サン(a) (wt%)	化合物(b)		メルトイン デックス MI ^A (g/10min)
			種類	(wt%)	
製造例 1	A1	98.3	D0	1.7	2.5
製造例 2	A2	99.0	D0	1.0	2.5
製造例 3	A3	98.3	BF	1.7	2.4
比較製造例 1	a1	96.6	D0	3.4	2.5
比較製造例 2	a2	99.8	D0	0.2	2.5
比較製造例 3	a3	98.3	D0	1.7	0.5
比較製造例 4	a4	98.3	D0	1.7	95

表 2

	ポリアセタ ール樹脂 No.	トリオキ サン(a) (wt%)	化合物(b)		化合物(c)		メルトイン デックス MI _B (g/10min)
			種類	(wt%)	種 類	(wt%)	
製造例 4	B1	98.2	D0	1.7	TMPTGE	0.1	1.5
製造例 5	B2	98.2	D0	1.7	TMPTGE	0.1	0.9
製造例 6	B3	98.2	D0	1.7	TMPTGE	0.1	5.0
製造例 7	B4	98.9	D0	1.3	TMPTGE	0.1	1.5
製造例 8	B5	98.0	D0	1.7	TMPTGE	0.3	0.9
製造例 9	B6	98.2	D0	1.7	PETGE	0.1	1.5
比較製造例 5	b1	98.2	D0	1.7	TMPTGE	0.1	20
比較製造例 6	b2	96.8*	D0	1.7 *	TMPTGE	1.5 *	0
比較製造例 7	b3	98.3	D0	1.7	TMPTGE	0.005	1.5
比較製造例 8	b4	99.7	D0	0.2	TMPTGE	0.1	1.5
比較製造例 9	b5	96.5	D0	5.0	TMPTGE	0.1	1.5

* ポリアセタール樹脂が、ヘキサフルオロイソプロパノールd₂に不溶なため、仕込み値を表示

表 3

	線状ポリアセタール樹脂(A)			分岐・架橋ポリアセタール樹脂(B)		ポリアセタール樹脂組成物			引張強度 (MPa)	寸法変化量 (mm)	破壊寿命評価
	ポリアセタール樹脂 No.	メルトインデックス MI _A (g/10min)	配合量 (重量部)	ポリアセタール樹脂 No.	メルトインデックス MI _B (g/10min)	配合量 (重量部)	MI _B / MI _A	メルトインデックス MI _{AB} (g/10min)			
実施例	1 A1	2.5	97	B1	1.5	3	0.6	2.4	69.5	-0.03	良
	2 A1	2.5	95	B1	1.5	5	0.6	2.3	70.1	-0.02	良
	3 A1	2.5	92	B1	1.5	8	0.6	2.3	70.5	-0.04	良
	4 A2	2.5	95	B1	1.5	5	0.6	2.3	71.0	-0.03	良
	5 A3	2.4	95	B1	1.5	5	0.63	2.2	69.8	-0.02	良
	6 A1	2.5	95	B2	0.9	5	0.36	2.2	70.9	-0.03	良
	7 A1	2.5	95	B4	1.5	5	0.6	2.3	70.3	-0.03	良
	8 A1	2.5	95	B5	0.9	5	0.36	2.1	70.4	-0.04	良
	9 A1	2.5	95	B6	1.5	5	0.6	2.1	70.2	-0.02	良
比較例	1 a1	2.5	95	B1	1.5	5	0.6	2.4	64.8	-0.09	不可
	2 a2	2.5	95	B1	1.5	5	0.6	2.2	71.5	-0.10	良
	3 a3	0.5	95	B1	1.5	5	3.0	0.8	62.3	-0.13	良
	4 a4	95	95	B1	1.5	5	0.016	78	63.2	-0.07	不可
	5 A1	2.5	95	b1	20	5	8.0	4.8	65.4	-0.08	不可
	6 A1	2.5	95	b2	0	5	0	1.7	68.3	-0.09	不可
	7 A1	2.5	95	b3	1.5	5	0.6	2.4	62.9	-0.09	不可
	8 A1	2.5	95	b4	1.5	5	0.6	2.4	69.1	-0.08	可
	9 A1	2.5	95	b5	1.5	5	0.6	2.3	65.9	-0.10	可
	10 A1	2.5	99.95	B1	1.5	0.05	0.6	2.5	64.3	-0.09	不可
	11 A1	2.5	80	B1	1.5	20	0.6	1.7	70.2	-0.11	不可
	12 A1	2.5	95	B3	5.0	5	2.0	2.7	64.9	-0.07	可
	13 A3	2.4	96	B3	5.0	4	2.1	2.6	64.2	-0.08	可
	14 A1	2.5	100	—	—	—	—	—	62.7	-0.09	不可
	15 a1	2.5	100	—	—	—	—	—	60.0	-0.12	不可

請求の範囲

1. トリオキサン (a) 99.5～97.5重量%と単官能環状エーテル化合物及び単官能環状ホルマール化合物から選ばれた化合物 (b) 0.5～2.5重量%を共重合して得られ、メルトインデックスが1～50 g/min の線状ポリアセタール樹脂 (A) 99.9～90重量部に、

トリオキサン (a) 99.49～95.0重量%、単官能環状エーテル化合物及び単官能環状ホルマール化合物から選ばれた化合物 (b) 0.5～4.0重量%及び官能基数が3乃至4の多官能グリシジルエーテル化合物 (c) 0.01～1.0重量%を共重合して得られ、メルトインデックスが0.1～10 g/min の分岐又は架橋ポリアセタール樹脂 (B) 0.1～10重量部を配合してなり、

線状ポリアセタール樹脂 (A) のメルトインデックスと分岐又は架橋ポリアセタール樹脂 (B) のメルトインデックスとの比率が下記式 (1) の関係を満たすように線状ポリアセタール樹脂 (A) と分岐又は架橋ポリアセタール樹脂 (B) が選択されたことを特徴とするポリアセタール樹脂組成物。

$$0.02 \leq MI_B / MI_A \leq 1.5 \quad (1)$$

(MI_A は線状ポリアセタール樹脂 (A) のメルトインデックス、 MI_B は分岐又は架橋ポリアセタール樹脂 (B) のメルトインデックス)

2. 線状ポリアセタール樹脂 (A) に分岐又は架橋ポリアセタール樹脂 (B) を配合してなるポリアセタール樹脂組成物のメルトインデックスが、線状ポリアセタール樹脂 (A) のメルトインデックスに対して下記式 (2) の関係を満たすように、線状ポリアセタール樹脂 (A) のメルトインデックス、分岐又は架橋ポリアセタール樹脂 (B) のメルトインデックス及びこれらの配合割合を調整してなる請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

$$0.7 \leq MI_A / MI_{AB} \leq 1.4 \quad (2)$$

(MI_A は線状ポリアセタール樹脂(A)のメルトインデックス、 MI_{AB} はポリアセタール樹脂組成物のメルトインデックス)

3. 多官能グリシジルエーテル化合物(c)が、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル及びペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテルからなる群から選ばれる1種又は2種以上である請求項1又は2記載のポリアセタール樹脂組成物。

4. 化合物(b)が、エチレンオキシド、1, 3-ジオキサラン、1, 4-ブタンジオールホルマール及びジエチレングリコールホルマールからなる群から選ばれる1種又は2種以上である請求項1又は2記載のポリアセタール樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/06778

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L59/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08L59/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI (L)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-241476 A (Polyplastics Co., Ltd.), 16 September, 1997 (16.09.97), Claims; table 1 (Family: none)	1-4
A	JP 2001-2887 A (Polyplastics Co., Ltd.), 09 January, 2001 (09.01.01), Claims; table 1 (Family: none)	1-4
A	JP 4-193522 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 13 July, 1992 (13.07.92), Claims; table 1 (Family: none)	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
28 August, 2003 (28.08.03)


Date of mailing of the international search report
16 September, 2003 (16.09.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C08L59/00		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C08L59/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
WPI (L)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 9-241476 A (ポリプラスチックス株式会社) 1997. 09. 16、特許請求の範囲、表1 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2001-2887 A (ポリプラスチックス株式会社) 2001. 01. 09、特許請求の範囲、表1 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 4-193522 A (旭化成工業株式会社) 1992. 07. 13、特許請求の範囲、第1表	1-4
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	28. 08. 03	国際調査報告の発送日
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 佐藤 邦彦  4J 8215 電話番号 03-3581-1101 内線 6825

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	(ファミリーなし)	